



2F-14

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80752

Kazuyoshi MIZUTANI, *et al.*

Appln. No.: 10/812,092

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: March 30, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION


SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


for Mark Boland
Registration No. 32,197
Rec'd No. 47,125

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-096390

Date: May 26, 2004

Inventor's name: Kazuyoshi MIZUTANI, et al.
Title: Positive resist composition
Application No.: 10/812,092
Filed: March 30, 2004
Group Art Unit: not yet assigned
SUGHRUE Reference No.: Q80752
SUGHRUE Telephone No.: 202-293-7060

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

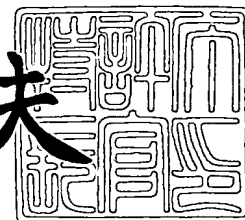
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 6 3 9 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 6 3 9 0]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 P044066

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 水谷 一良

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 安波 昭一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

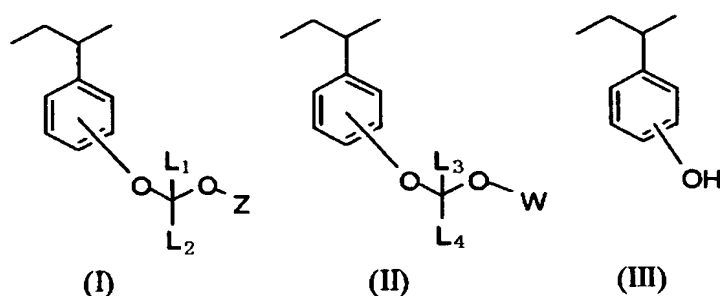
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 下記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (c) 溶剤を含有することを特徴とする電子線、X線又は EUV 用ポジ型レジスト組成物。

【化 1】



上記式中、L₁～L₄は同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。Zは、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。Wは、Zと同義である。ZとL₁、WとL₄は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。

ただし、ZとWが同一となることはない。

【請求項 2】 Wが、脂環式基又は芳香族基を有する基であることを特徴とする請求項 1 記載の電子線、X線又は EUV 用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 ポリマー (a) の分子量分散度が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子線、X線又は EUV 用ポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラ

フィブプロセスやその他のフォトパブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に電子線、X線、EUV光等を使用して高精細化したパターン形成し得るポジ型レジストに関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができるポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

【0003】

かかる電子線、X線あるいはEUV光を用いたリソグラフィーフォトプロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ポジ型レジストに対しては主成分として、アルカリ水溶液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液には可溶となる性質を有するポリマー（以下、酸分解性樹脂と略すことがある）、及び酸発生剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0004】

電子線又はX線用のポジ型レジストに関しては、これまで主にKrFエキシマレーザー用のレジスト技術が転用されて検討されてきた。例えば特許文献1（特開平2-19847号公報）には、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシ基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護したポリマーを有するレジスト組成物が開示されている。

特許文献2（特開平4-219757号公報）には、同様にポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシ基の20～70%がアセタール基で置

換されたポリマーを含有するレジスト組成物が開示されている。

【0005】

また、特許文献2（特開2002-49156号公報）には、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシ基が2種類の異なったアセタール基で置換されたポリマーを含有するポジ型フォトリソレジスト組成物が開示され、解像力、現像欠陥、リニアリティーおよびドライエッチング耐性に優れたものであることが開示されている。

また、特許文献3（特開2002-323768号）には、真空中の露光後引き起きにおけるパターン線幅安定性が改良されたレジスト組成物が開示されている。

【0006】

しかしながら、上記技術でも高解像力、ラインエッジラフネスと、真空中PED特性は同時に満足できていないのが現状である。

ラインエッジラフネスとは、レジスト組成物の特性に起因して、レジスト組成物のラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹（±数十nm程度）に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させる原因となっている。レジストパターンサイズがクォーターミクロン以下になるに伴い、ラインエッジラフネスの改善要求が高まってきている。

また、真空中の露光後引き起きにおけるパターン線幅安定性（真空中PED）は、電子線やX線のような真空中での露光を行う場合に非常に重要な性能であり、真空中PED特性が悪いと、電子線やX線描画の際に、描画の初期と描画の終了時とで性能が大きく変化し、結果として描画パターンの線幅の面内均一性が大きくばらつき、歩留りの著しい低下を引き起こしてしまう。

また、上述のラインエッジラフネスに関しても真空中の引き置きで悪化するという問題があった。

また、EUVを光源とする場合、光の波長が極紫外領域に属し、高エネルギーを有するため、EUV光に起因するネガ化等の光化学反応が協奏することによる

コントラスト低下等の問題があった。

従来知られている技術の組合せにおいては、電子線又はX線照射下で充分良好なラインエッジラフネスと、良好な真空中PED特性（線幅変動、ラインエッジラフネス変動）を併せ持つことは困難であり、これらの両立が望まれていた。また、EUV照射下においても、充分良好な感度とコントラストを併せ持つことが望まれていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平4-219757号公報

【特許文献2】

特開2002-49156号公報

【特許文献3】

特開2002-323768号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高エネルギー線、特に電子線、X線あるいはEUV光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、特に電子線使用時における真空中PED特性とラインエッジラフネスを同時に満足し、またEUV光使用時における感度、溶解コントラストに優れたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0009】

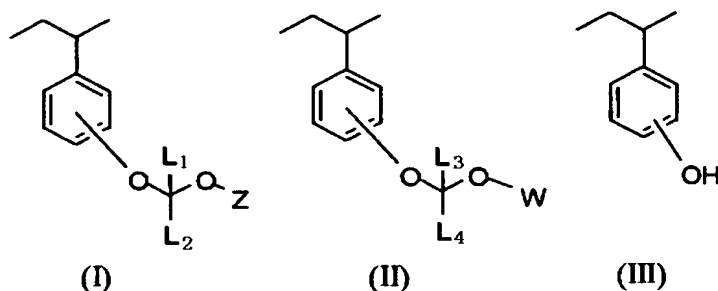
【課題を解決するための手段】

即ち、本発明に係わる電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 溶剤を含有することを特徴とする電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物。

【0010】

【化2】



【0011】

上記式中、 $L_1 \sim L_4$ は同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。Zは、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。Wは、Zと同義である。Zと L_1 、Wと L_4 は、互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。

ただし、ZとWが同一となることはない。

【0012】

(2) Wが、脂環式基又は芳香族基を有する基であることを特徴とする上記(1)記載の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物。

(3) ポリマー(a)の分子量分散度が1.5以下であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物は、上記一般式(I)、(II)及び(III)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー(a)、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(b)及び溶剤(c)を少なくとも含有する。

【0014】

以下、本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物に配合される

各成分につき説明する。

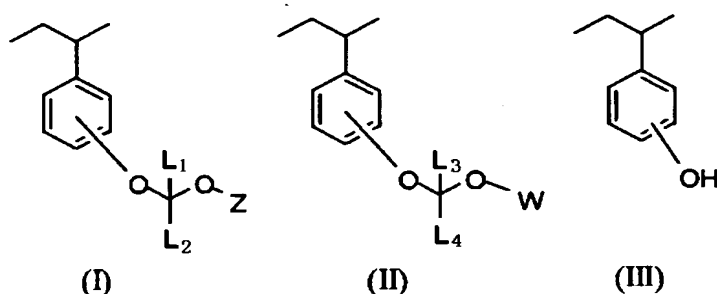
(a) 上記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー (以下、「酸分解性ポリマー (a)」ともいう)

【0015】

本発明で使用する酸分解性ポリマー (a) は、下記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有する。

【0016】

【化3】



【0017】

上記式中、 $L_1 \sim L_4$ は同一でも異なってもよく、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。Z は、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又はアラルキル基を表す。W は、Z と同義である。Z と L_1 、W と L_4 は、互いに結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。

ただし、Z と W が同一となることはない。

【0018】

上記一般式における $L_1 \sim L_4$ 、Z 及び W のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 20 個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。これらの基は置換基を有していても良い。

【0019】

$L_1 \sim L_4$ 、Z 及び W のアルキル基が有しうる好ましい置換基としては、アルキ

ル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、好ましくは、炭素数12以下である。

【0020】

置換基を有するアルキル基として、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、アルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。

【0021】

これらの基におけるアルキルは特に限定されないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

【0022】

上記アルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、*n*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

【0023】

アリールも特に限定されないが、一般的にフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基のような炭素数6~14のものが挙げられ、更に前述のアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。上記アリールオキシエチル基の例としては、フェニルオキシエチル基、シクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。これらの基はさらに置換基を有していても良い。

【0024】

アラルキルも特に限定されないが、ベンジル基などを挙げることができる。

上記アラルキルカルボニルオキシエチル基の例としては、ベンジルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。これらの基はさらに置換基を有していても良い。

【0025】

一般式における $L_1 \sim L_4$ 、Z及びWのアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～15個のものを挙げることができる。これらの基は置換基を有していても良い。

【0026】

アラルキル基への好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、置換基を有するアラルキル基としては、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等を挙げることができる。 $L_1 \sim L_4$ 、ZまたはWとしてのアラルキル基が有する置換基の炭素数の範囲は、好ましくは12以下である。

【0027】

Zと L_1 、あるいはWと L_4 が互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

本発明における酸分解性ポリマー(a)は、ZとWが同一となることはない。本発明において、好ましくはWが脂環式基又は芳香族基を有する基であることが好ましい。この場合、Zは、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基であることが好ましい。これにより、本発明の効果が一層顕著になる。

ここで、脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等の炭素数5個～12個のものが好ましい。また、芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6個～16個のものが好ましく、これらの基はたとえば、メチルフェニル基、エチルフェニル基などのように更に置換基を有していてもよい。これらの脂環式基又は芳香族基は、そのものでWに相当する基として成り立ってもよいが、アルキレン基や他の連結基を有していてもよい。

Wの脂環式基又は芳香族基を有する基としては、フェノキシエチル基、シクロヘキシルフェノキシエチル基、シクロヘキシルチオエチル基、t-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、n-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、シクロヘキサノン-4-イル-フェノキシエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルエチル基、フェネチル基、ベンジル基が好ましい。

Zの直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。

上記のように置換アルキル基や置換アラルキル基は末端にフェニル基やシクロヘキシル基のような嵩高い基を導入することで、更にエッジラフネスの向上も認められる。

【0028】

酸分解性ポリマー (a) は、全繰返し単位中、一般式 (I) で表される繰返し単位を 5～60 モル% (好ましくは、5～30 モル%)、一般式 (II) で表される繰返し単位を 5～60 モル% (好ましくは、5～30 モル%)、一般式 (III) で表される繰返し単位を 20～80 モル% (好ましくは、40～80 モル%) 含有することが好ましく、必要に応じて併せて他の繰返し単位を含有してもよい。

酸分解性ポリマー (a) 中の、一般式 (I) で表される繰返し単位と一般式 (II) で表される繰返し単位の含有比率 ((I) : (II)) は、好ましくは 0.10 : 1～1 : 0.10 であり、より好ましくは 0.25 : 1～1 : 0.25 である。

【0029】

本発明の酸分解性ポリマー (a) は、例えばフェノール性水酸基を有するポリマーを、好ましくは有機溶媒に溶解し、系中の水分を共沸蒸留等の手法で脱水した後、2 種以上のアルキルビニルエーテル化合物及び酸触媒を添加してアセタール化反応を行い、フェノール性水酸基に所望のアセタール基を導入することにより得ることができる。

【0030】

上記フェノール性水酸基を有するポリマーとしては、ヒドロキシスチレン類の

重合体が好ましく、*t*-ブチルアクリレートもしくは*t*-ブチルメタクリレート等の酸分解性の(メタ)アクリレートとの共重合体であってもよい。

【0031】

また、酸分解性ポリマー(a)のアルカリ溶解性を調節する目的で、フェノール性水酸基を有するポリマーに非酸分解性基を導入することもできる。非酸分解性基の導入方法としては、スチレン類、非酸分解性の(メタ)アクリル酸エステル類、非酸分解性の(メタ)アクリル酸アミド類を共重合する方法や、ヒドロキシスチレン類の水酸基を非酸分解性の置換基で保護する方法が好ましい。

【0032】

上記非酸分解性基の置換基としては、アセチル基、メシル基、トルエンシルホニル基等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0033】

上記スチレン類としては、スチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、フェニルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*t*-ブトキシスチレン等があげられるが、スチレン、メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*t*-ブトキシスチレンが特に好ましい。

【0034】

上記非酸分解性の(メタ)アクリル酸エステル類としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等があげられる。

【0035】

非酸分解性の(メタ)アクリル酸アミド類としては、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸フェニルアミド、(メタ)アクリル酸イソプロピルアミド等があげられる。

【0036】

更に、共重合可能なモノマーとしては、例えば、マレイン酸誘導体、無水マレ

イン酸誘導体、(メタ) アクリロニトリル、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0037】

上述したように、酸分解性ポリマー (a) のアルカリ溶解性を調節し、そのアルカリ現像性を損なわない範囲で、上記フェノール性水酸基を有するポリマーに共重合成分及び／又は非酸分解性基を導入することが可能であるが、一般的にはフェノール性水酸基を有するポリマーを構成する成分のうちヒドロキシスチレン類成分が60モル%以上、好ましくは70モル%以上占めることがドライエッチング耐性や感度の点で望ましい。

【0038】

上記幹ポリマー (フェノール性水酸基を有するポリマー) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算分子量 (Mw) として測定することができ、好ましくは2000~200,000であり、2,500~20,000が特に好ましい。分子量が200,000を超えると溶解性が劣り解像力が低下する傾向にある。

【0039】

ポリマー中の分子量分散が多いほど、多分散な程ラインエッジラフネスが悪くなる傾向が見られるため、分子量分散度は1.0~3.0であることが好ましく、より好ましくは1.0~1.5、更に好ましくは1.0~1.3である。

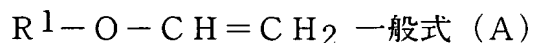
【0040】

このような分子量分散の小さいポリマーは、ポリマーの合成条件 (重合溶媒の量、重合開始剤の量) やポリマーの精製条件 (再沈溶剤の種類・量、再沈操作の回数) を種々変更することによって得ることができる。例えば、重合溶剤や開始剤の量を変えることで分子量を調節することができ、また再沈溶剤を変えたり再沈操作の回数を増やすことで樹脂の分散度を減らすことができる。再沈溶剤としては、2種以上の溶剤を混合して用いるか、または再沈操作を2回以上行うことが好ましく、2種以上の溶剤を混合した再沈溶剤を用いて再沈操作を2回以上行うことがより好ましい。あるいは、リビングアニオン、リビングラジカル、またはリビングカチオン重合法を経由して分子量分散度の低いポリビニルフェノールを

合成した後、アルキルビニルエーテル類を用いてアセタール化することによって合成することができる。

【0041】

アセタール化反応に用いるアルキルビニルエーテル化合物としては、下記一般式 (A) で表される化合物が望ましい。



式中、 R^1 は置換基を有してもよい鎖状アルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアラルキル基を表す。

【0042】

上記 R^1 の置換基を有してもよい鎖状アルキル基としては、好ましくは炭素数 1～20、さらに好ましくは炭素数 1～18 の、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*n*-ノニル基、*i*-ノニル基、*t*-ノニル基、*n*-デシル基、*i*-デシル基、*t*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*i*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*i*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*i*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*i*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*i*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*i*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*i*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*i*-ノナデシル基等を挙げることができる。

これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0043】

上記 R^1 の置換基を有してもよい環状アルキル基としては、好ましくは炭素数 3～20、さらに好ましくは炭素数 3～18 の、20 までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シ

クロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-n-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用することができる。

これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0044】

上記R¹の置換基を有していてもよいアリール基としては、好ましくは炭素数6~30、好ましくは炭素数6~25の、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘプテニルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペンチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-ヘプテニルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペンチルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-

ヘプテニルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2, 6-ジ-イソプロ
ピルフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 4-ジ-イソプロ
ピルフェニル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニル基、3, 6-ジ-t-ブチ
ルフェニル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルフ
ェニル基、3, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニ
ル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニル基
、3, 4-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニル基、2
、3-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニル基、3, 4
-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-t-アミルフェニル基、2, 3-ジ
-t-アミルフェニル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニル基、3, 4-ジ-t
-アミルフェニル基、2, 6-ジ-i-アミルフェニル基、2, 3-ジ-i-ア
ミルフェニル基、2, 4-ジ-i-アミルフェニル基、3, 4-ジ-i-アミル
フェニル基、2, 6-ジ-n-ペンチルフェニル基、2, 3-ジ-n-ペンチル
フェニル基、2, 4-ジ-n-ペンチルフェニル基、3, 4-ジ-n-ペンチル
フェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-
イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェ
ニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェ
ニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシ
フェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシ
フェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオ
キシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオ
キシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニ
ルオキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオ
キシフェニル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニル基、4-n-オクタニルオ
キシフェニル基、2-n-ペンチルオキシフェニル基、2-n-ヘキシルオキシ
フェニル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニル基、2-n-オクタニルオキシ
フェニル基、3-n-ペンチルオキシフェニル基、3-n-ヘキシルオキシフェ
ニル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニル基、3-n-オクタニルオキシフェ
ニル基、2, 6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピ

ルオキシフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、3, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、4-アダマンチルオキシフェニル基、3-アダマンチルオキシフェニル基、2-アダマンチルオキシフェニル基、4-イソボロニルオキシフェニル基、3-イソボロニルオキシフェニル基、2-イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定されない。

これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0045】

R¹の置換基を有してもよいアラルキル基としては、好ましくは炭素数7~30、さらに好ましくは炭素数8~25の、例えば、フェニルエチル基、トリルフェニルエチル基、キシリルフェニルエチル基、エチルフェニルエチル基、プロピルフェニルエチル基、4-シクロペンチルフェニルエチル基、4-シクロヘキシルフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルフェニルエチル基、4-シクロオクタニルフェニルエチル基、2-シクロペンチルフェニルエチル基、2-シクロヘキシルフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルフェニルエチル基、2-シクロオクタニルフェニルエチル基、3-シクロペンチルフェニルエチル基、3-シク

ロヘキシルフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルフェニルエチル基、3-シクロオクタニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルフェニルエチル基、4-n-ヘキシルフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルフェニルエチル基、4-n-オクタニルフェニルエチル基、2-n-ペンチルフェニルエチル基、2-n-ヘキシルフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルフェニルエチル基、2-n-オクタニルフェニルエチル基、3-n-ペンチルフェニルエチル基、3-n-ヘキシルフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルフェニルエチル基、3-n-オクタニルフェニルエチル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ペンチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ペンチルフェニルエチル

基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、4-アダマンチルフェニルエチル基、3-アダマンチルフェニルエチル基、2-アダマンチルフェニルエチル基、4-イソボロニルフェニルエチル基、3-イソボロニルフェニルエチル基、2-イソボロニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基

、2, 3-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

これらの置換基は、下記に示す置換基によって置換されていてもよい。

【0046】

また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0047】

これらの置換基はさらに置換基を有してもよく、置換アリール基や置換アラルキル基の炭素数がこの範囲内であればよい。

【0048】

一般式 (A) で表される化合物の具体例としては、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシルエチルビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル、4-カルボニルシクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル、*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルチオエチルビニルエーテル、*n*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル等があげられるが、実質的にポリマー中のフェノール性水酸基との間でアセタール化反応をおこすものであればよく、上記のものに限定されない。上記の中では、*t*-ブチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが好ましく、*t*-ブチルビニルエーテルがより好ましい。

【0049】

反応において用いられる、2種以上のアルキルビニルエーテル化合物の使用量は、フェノール性水酸基を有するポリマー中のフェノール性水酸基に対して、5モル%～95モル%を用いることが好ましく、より好ましくは10モル%～60モル%であり、更に好ましくは15モル%～50モル%である。

【0050】

反応に用いられる有機溶媒としては、不活性溶媒であれば特に制限されないが、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA)、2-ヘプタノン、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。なかでも、PGMEA、2-ヘプタノンが好ましい。

【0051】

反応溶媒は、フェノール性水酸基を有するポリマー100質量部に対して、通常100～1000質量部用いられる。

【0052】

酸分解性ポリマー (a) は、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせて使用することができる。また、フェノール性水酸基を有するポリマーの分子量、組成比の異なる 2 種以上のフェノール性水酸基を有するポリマーから合成された酸分解性ポリマー (a) の組合せ、アセタール保護率の異なる 2 種以上の酸分解性ポリマーの組合せ等も感度、解像力、プロファイルその他のレジスト特性を発揮させるために選択することができる。

【0053】

酸分解性ポリマー (a) の合成は、先に示した有機溶媒 (アセタール化反応に対して不活性な溶媒) にフェノール性水酸基を有するポリマーを溶解し、必要に応じて減圧蒸留等で系中の水分を除去し、2 種以上のアルキルビニルエーテル化合物を添加する。2 種以上のアルキルビニルエーテル化合物は、同時に添加してもよいし、順次に添加してもよい。アセタール化反応は、酸性触媒の添加により進行する。

【0054】

上記酸性触媒は無機酸、有機酸の何れも用いることができる。有機酸は残留金属不純物が無いことから好ましく、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等がより好ましい。

【0055】

アセタール化反応を停止させる目的で、塩基化合物による中和を行うことが好ましい。この中和を行わないと、酸が残存しレジストの貯蔵安定性を損なう恐れがある。用いる塩基化合物としては、添加した触媒としての酸を中和し、水洗工程で塩が除去されればよく、特に限定されない。なかでも、有機塩基化合物は残留金属不純物が無いことから好ましく、具体的にはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、アミノピリジン、ピペラジン、イミダゾール等があげられ、トリエチルアミン、ピリジンが特に好ましい。

【0056】

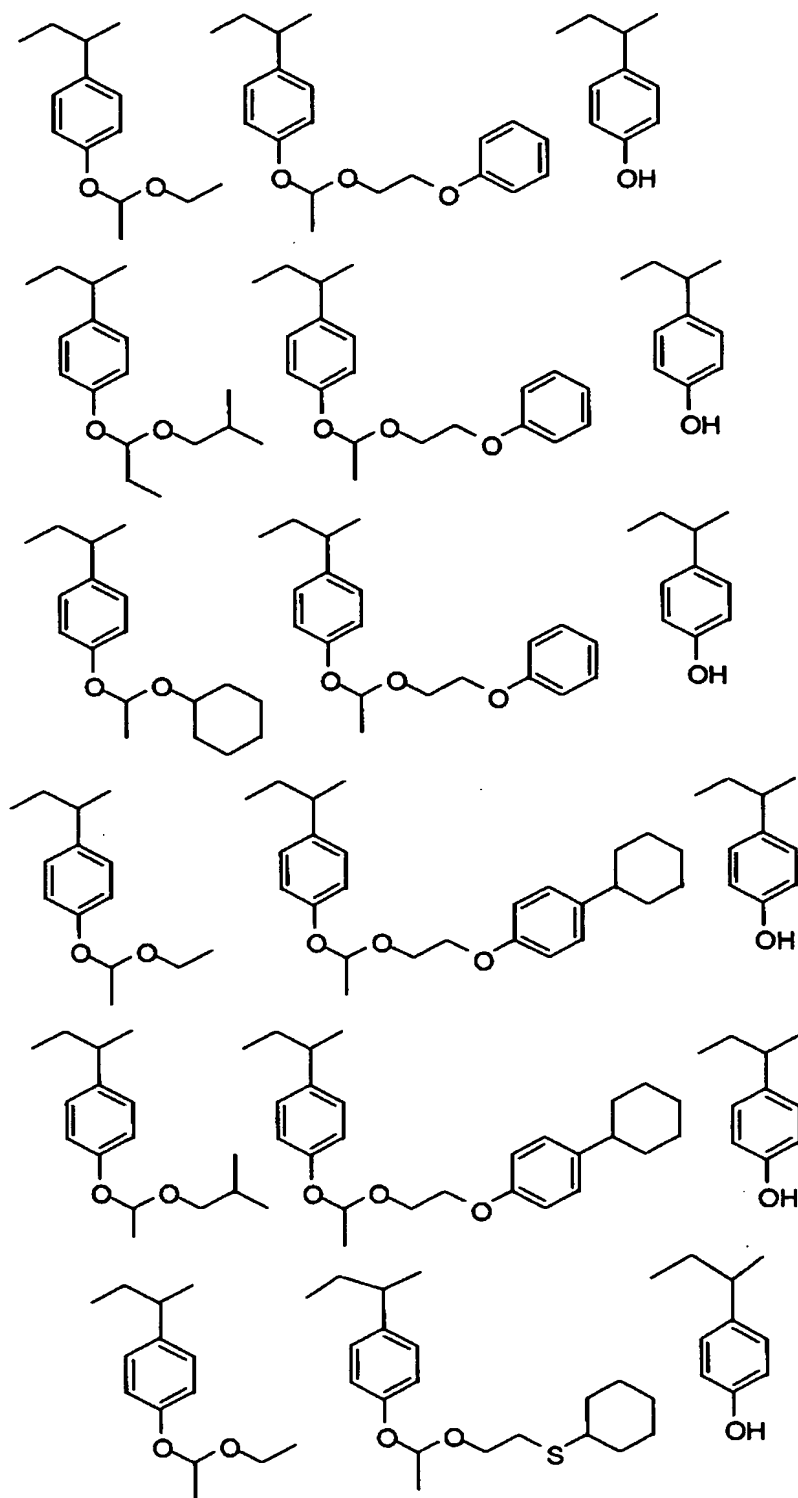
アセタール化反応を完了し、中和した後は、超純水等を用いて系中に残存している塩を除去することが好ましい。

【0057】

一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有する酸分解性樹脂 (a) 具体例としては、以下のものが挙げられる。

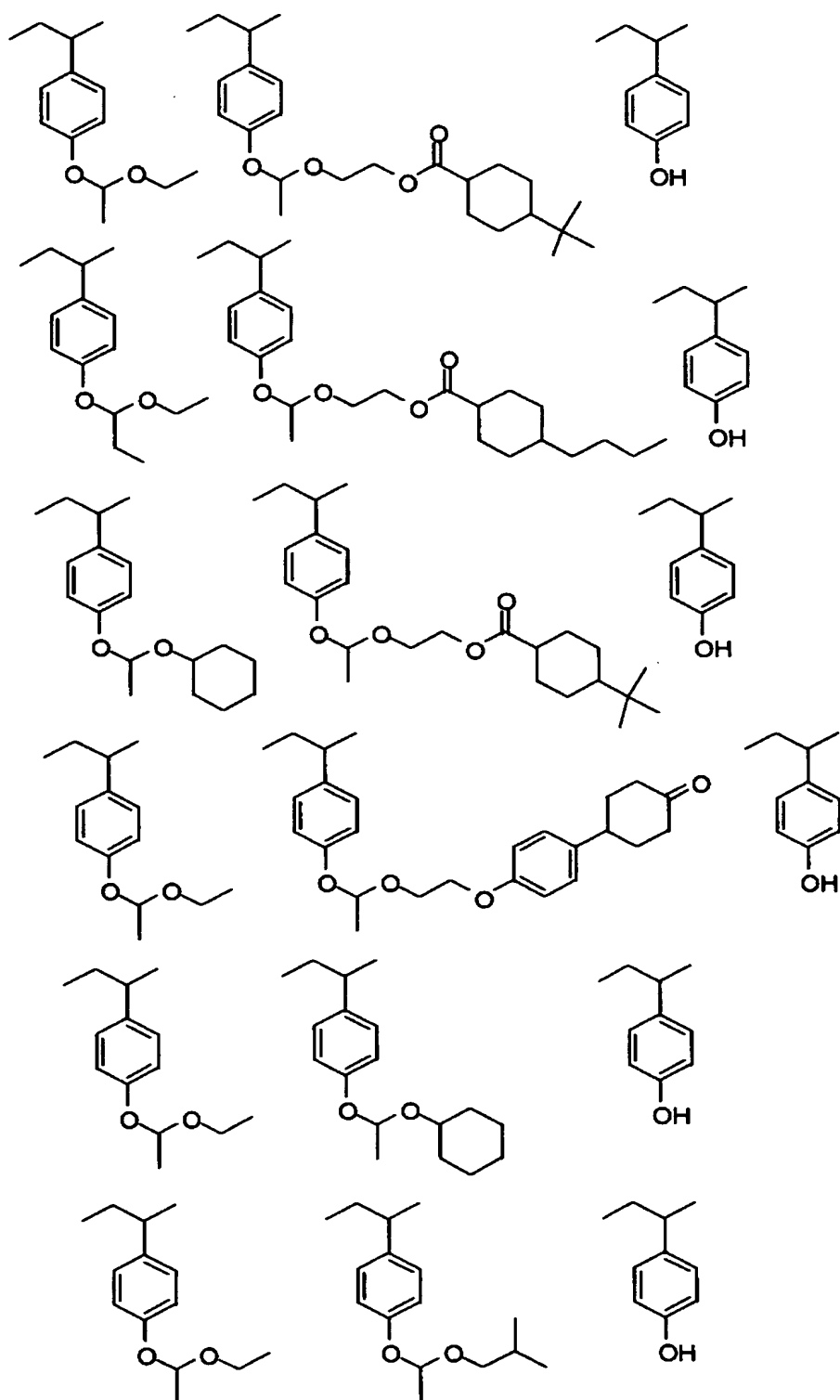
【0058】

【化 4】



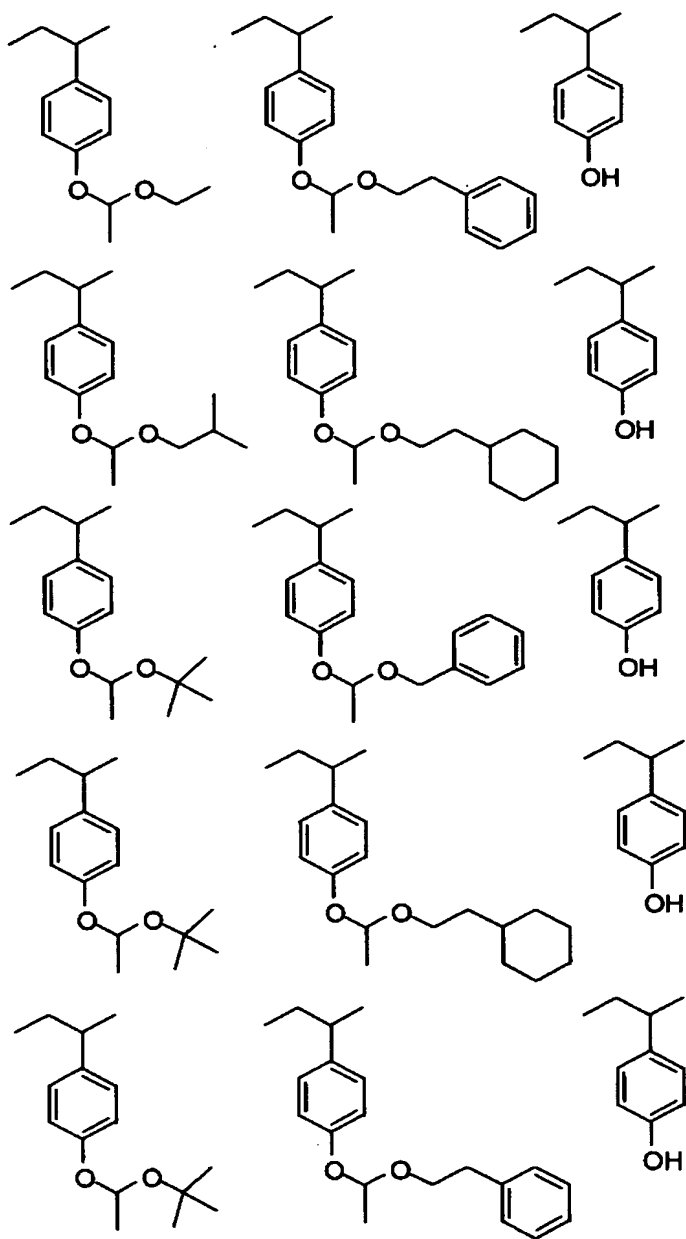
【0059】

【化 5】



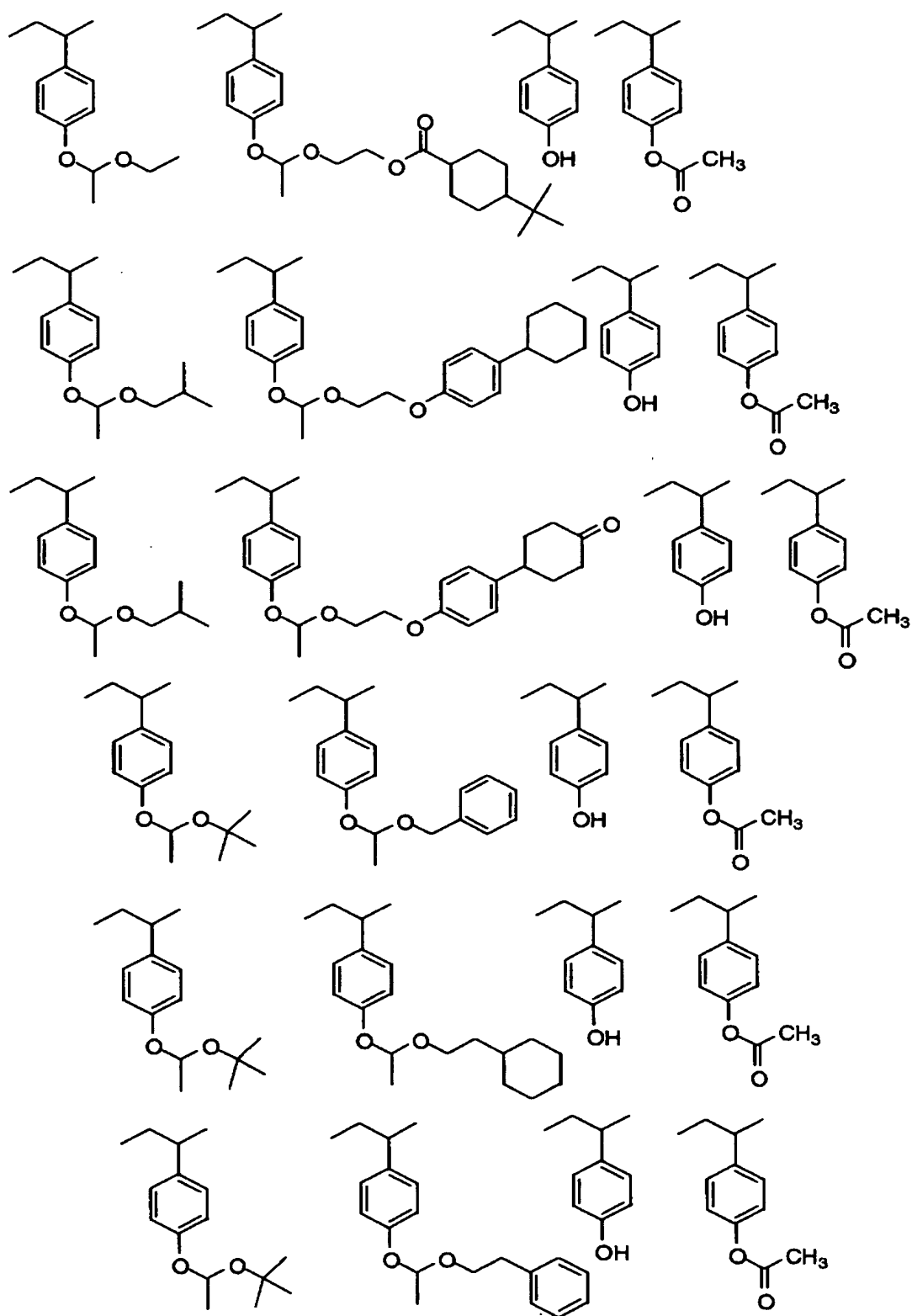
【0060】

【化 6】



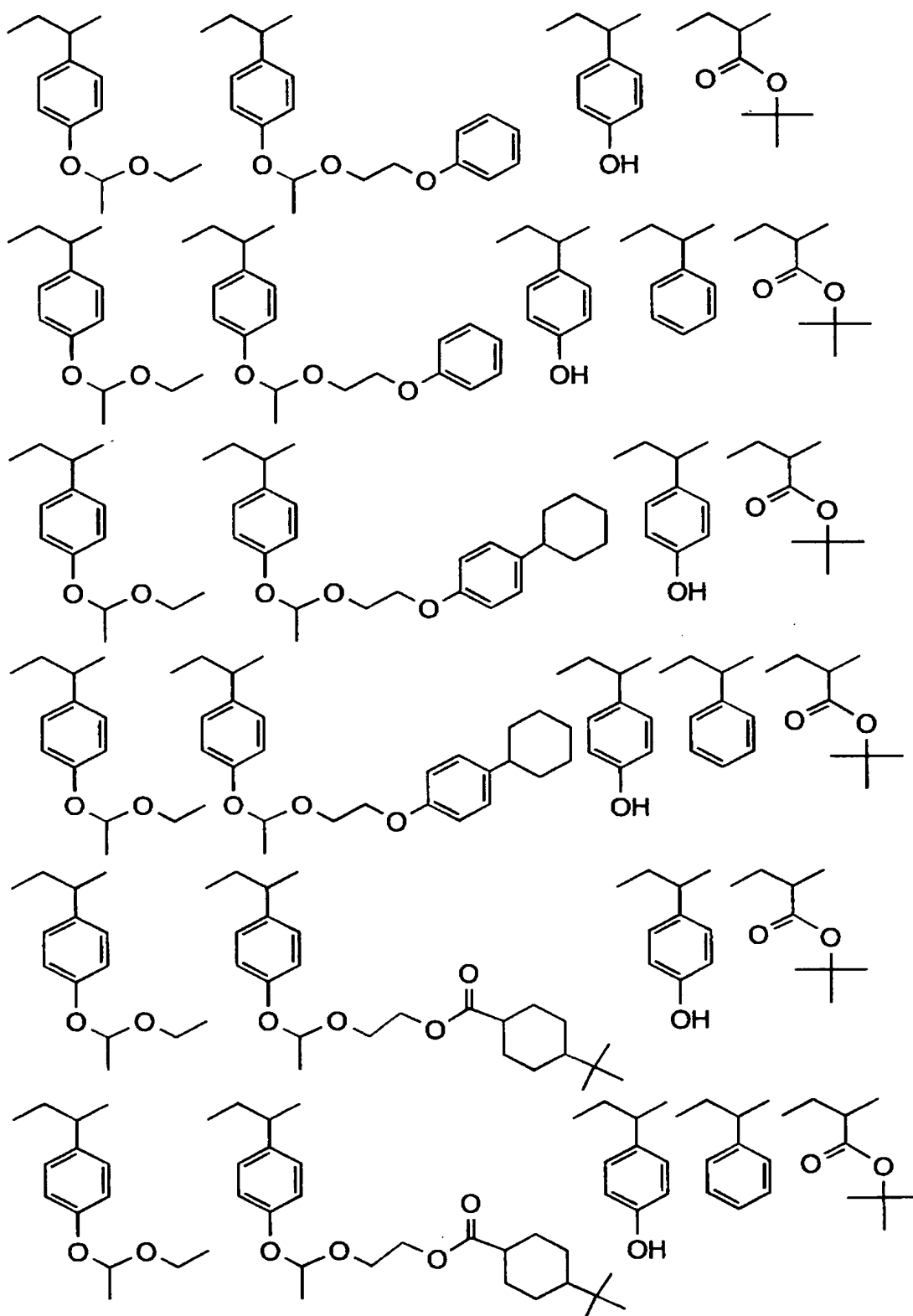
【0061】

【化 7】



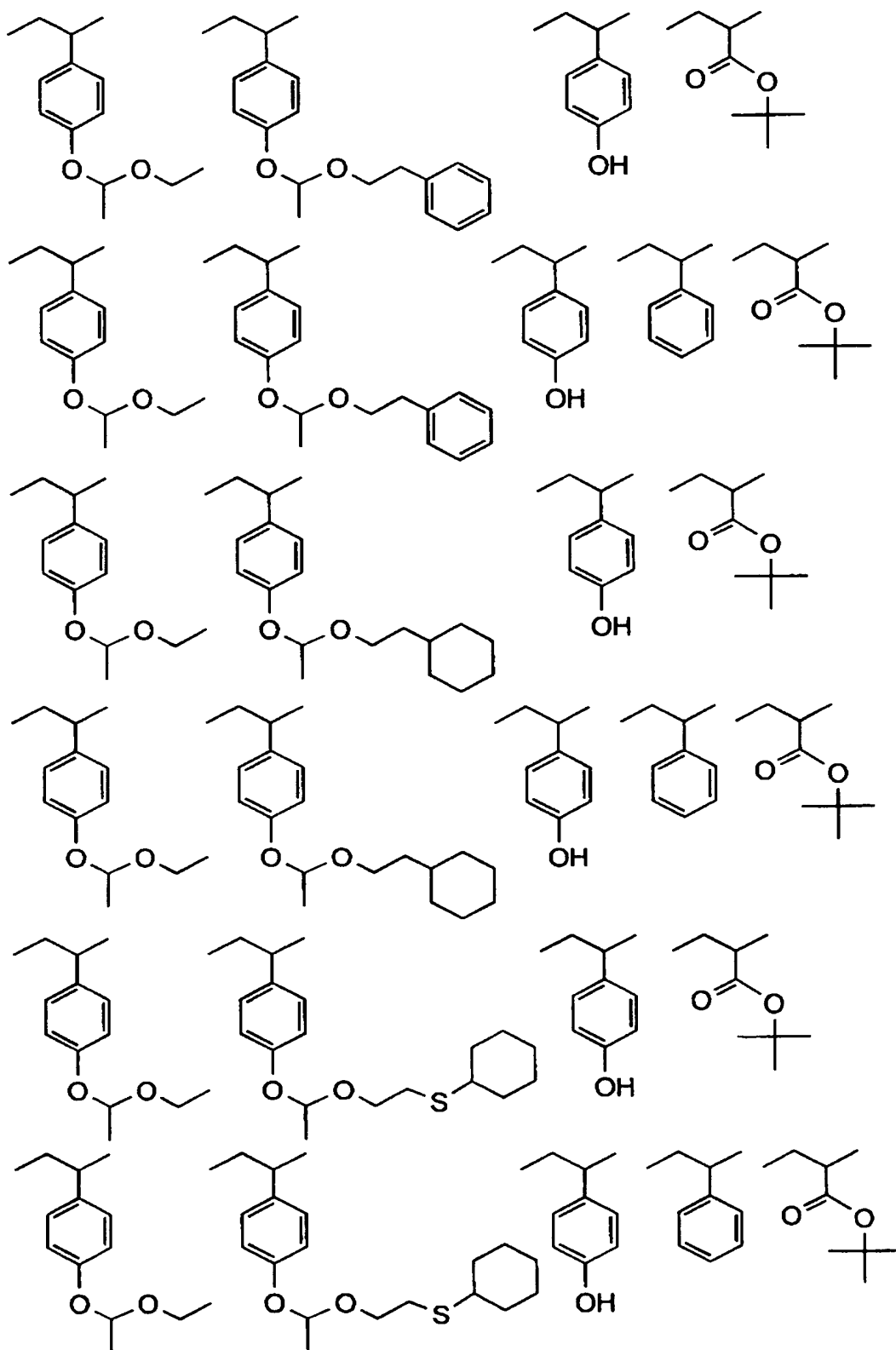
【0062】

【化 8】



【0063】

【化9】



【 0 0 6 4 】

酸分解性ポリマー (a) の組成物中の含有量としては、該組成物の全固形分の質量に対して通常 70～98 質量%であり、好ましくは 75～96 質量%であり、より好ましくは 80～96 質量%である。

【0065】

(b) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (以下、「光酸発生剤 (b)」ともいう)

【0066】

本発明で使用される光酸発生剤 (b) としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (400～200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、KrF エキシマレーザー光)、ArF エキシマレーザー光、F₂ エキシマレーザー (157 nm)、EUV (13 nm)、電子線、X 線、分子線またはイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0067】

また、その他の本発明に用いられる活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0068】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0069】

さらに V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第 3, 779, 778 号明細書、欧州特許第 126, 712 号明細書等に記載の光により酸を発生す

る化合物も使用することができる。

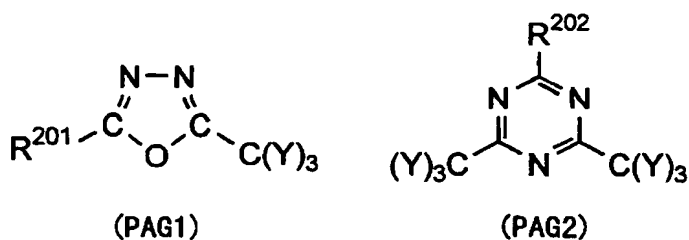
【0070】

上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

【0071】

【化10】



【0072】

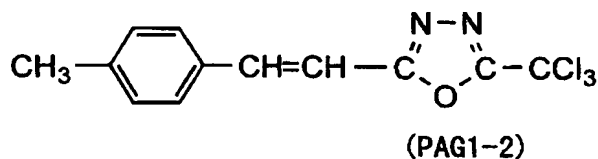
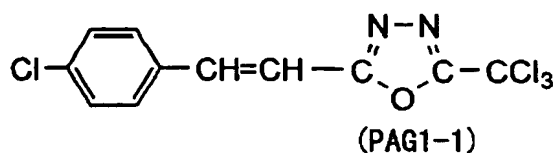
式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

【0073】

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

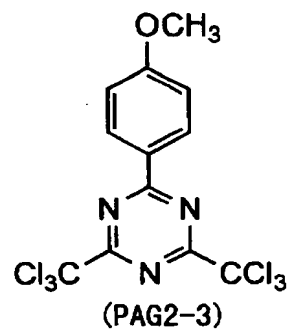
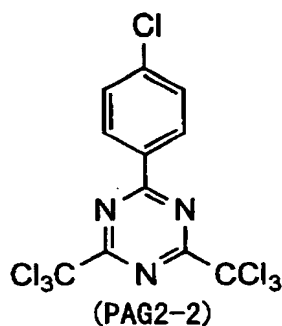
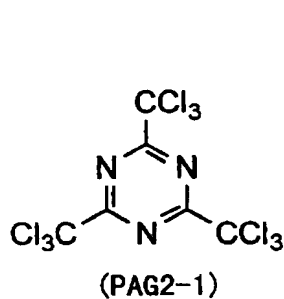
【0074】

【化 1 1】



【0075】

【化 1 2】

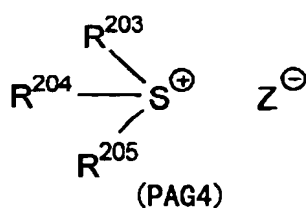
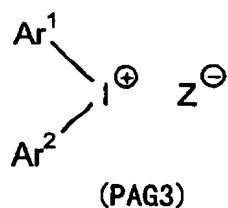


【0076】

(2) 下記の一般式 (PAG 3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG 4) で表されるスルホニウム塩。

【0077】

【化 1 3】



【0078】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリ

ール基を示す。

【0079】

Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0080】

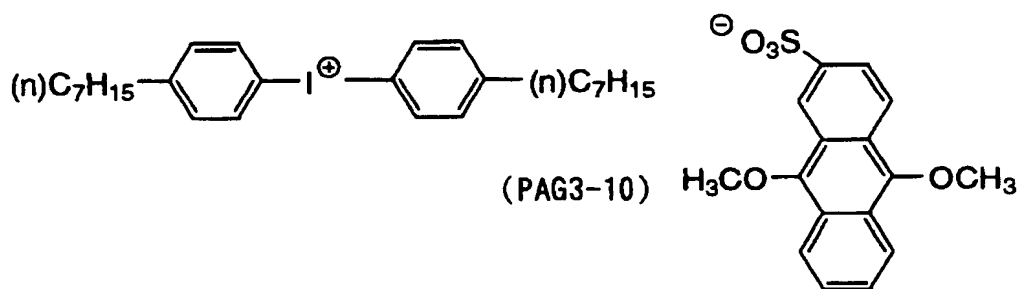
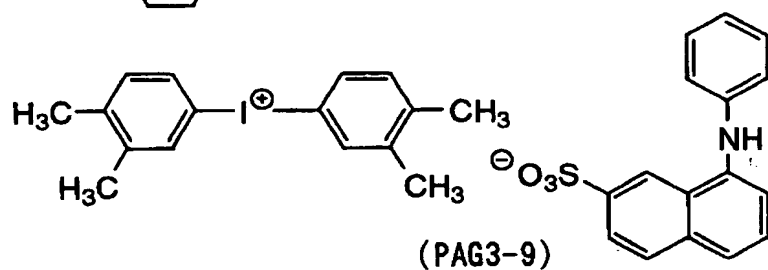
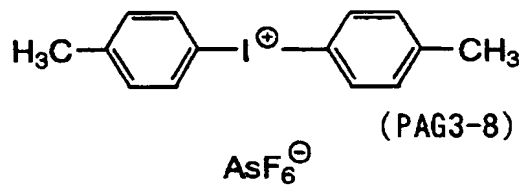
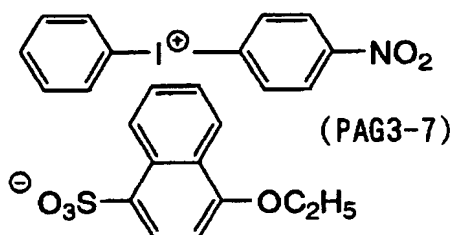
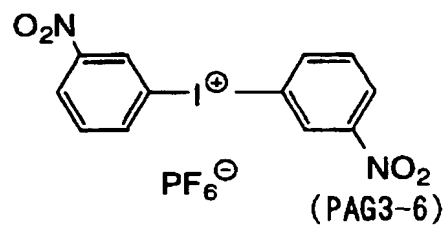
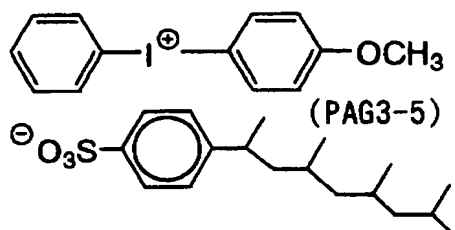
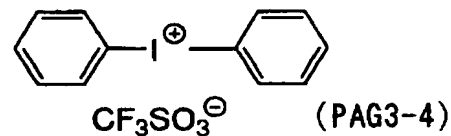
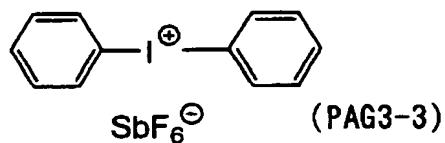
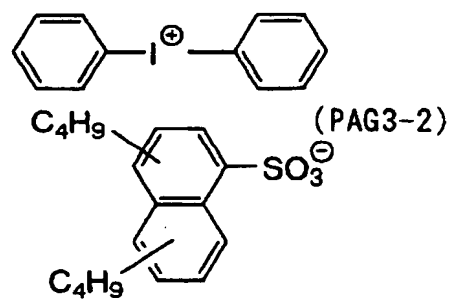
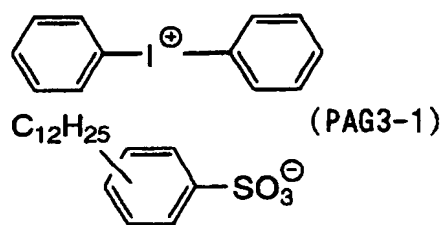
またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0081】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

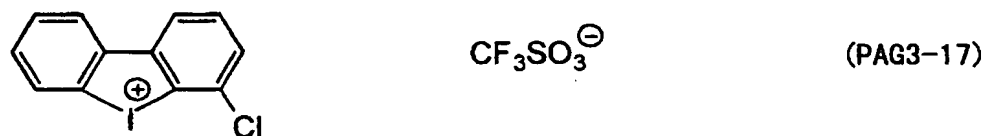
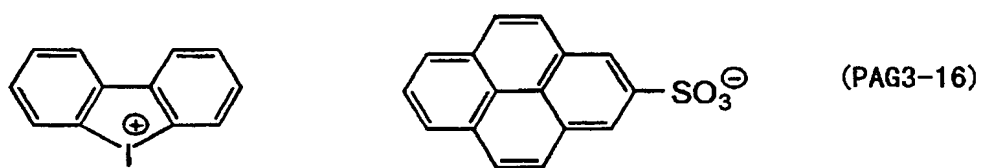
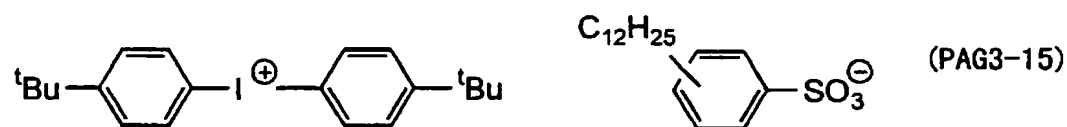
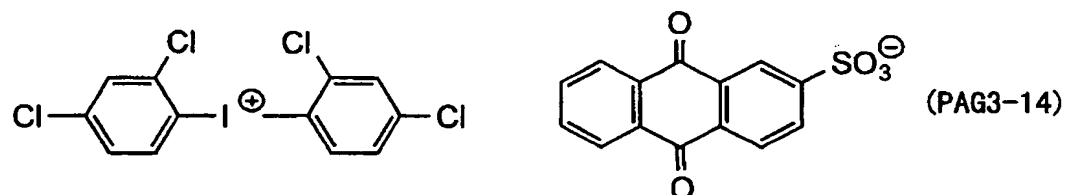
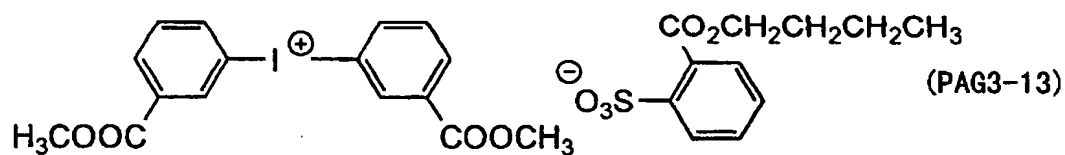
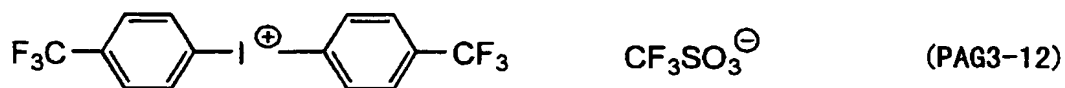
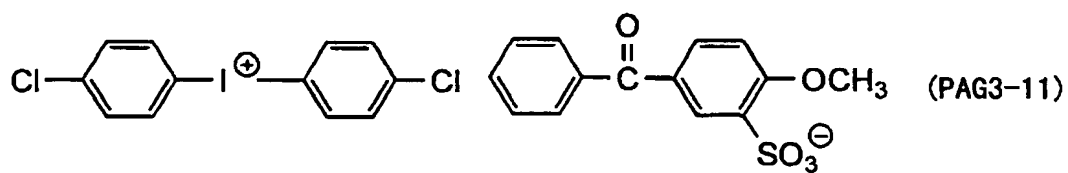
【0082】

【化 14】



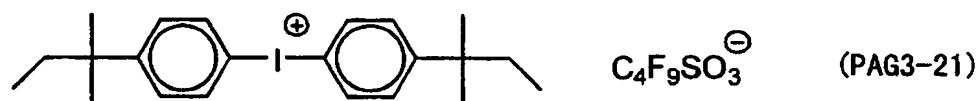
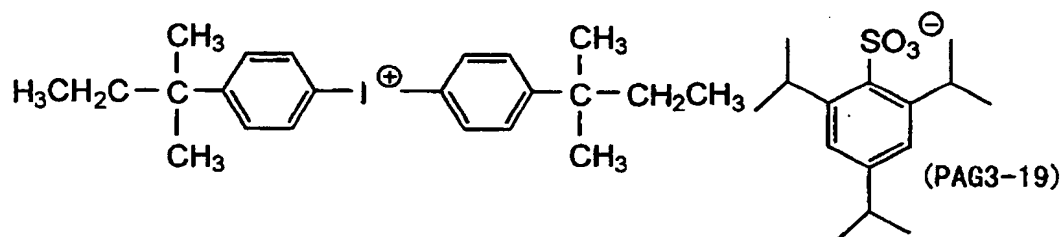
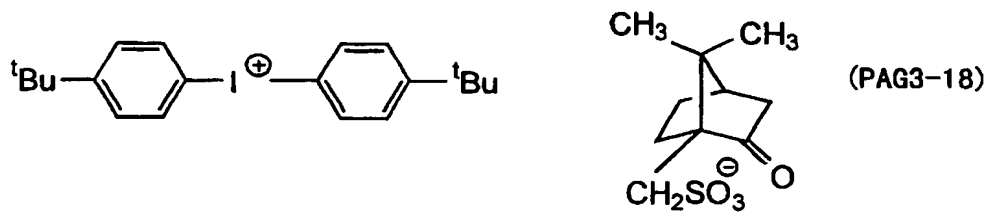
【0083】

【化 15】



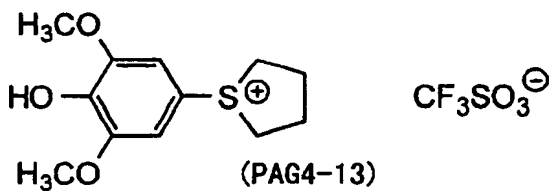
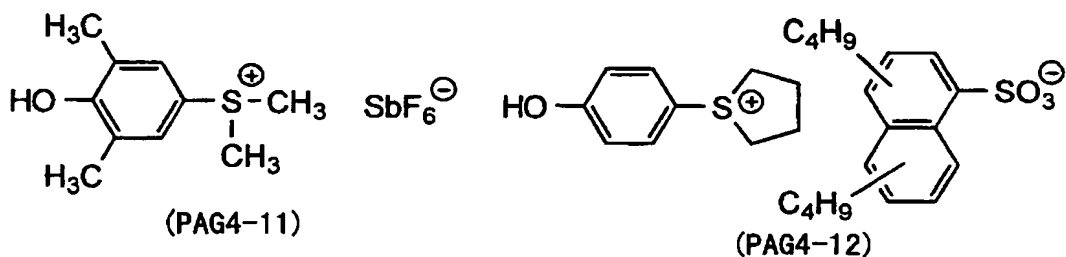
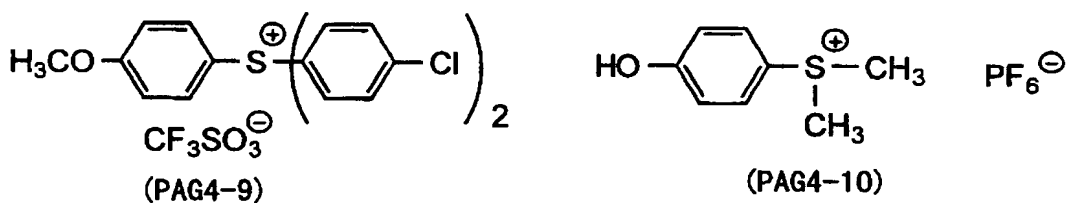
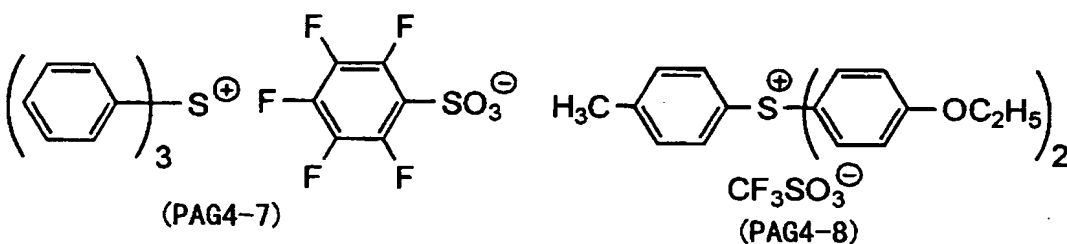
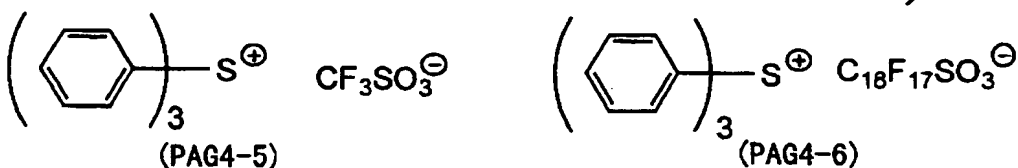
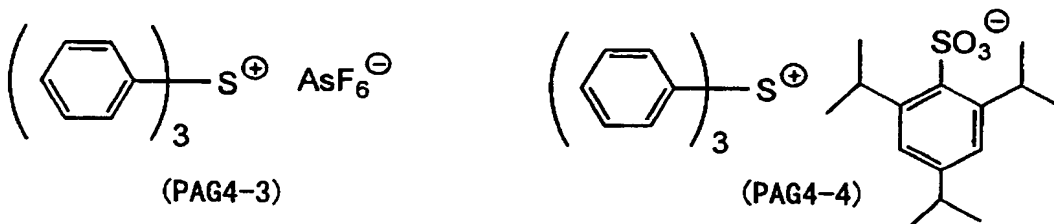
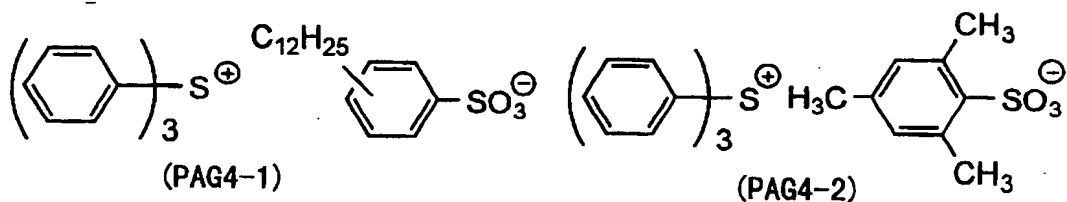
【 0 0 8 4 】

【化 16】



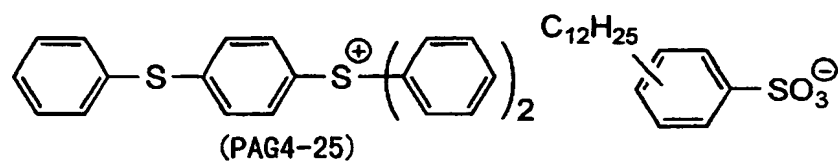
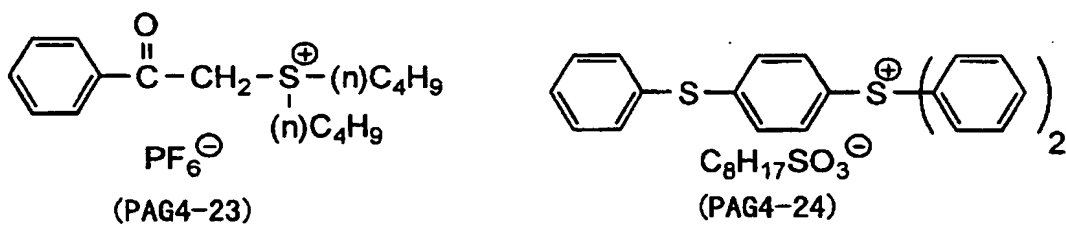
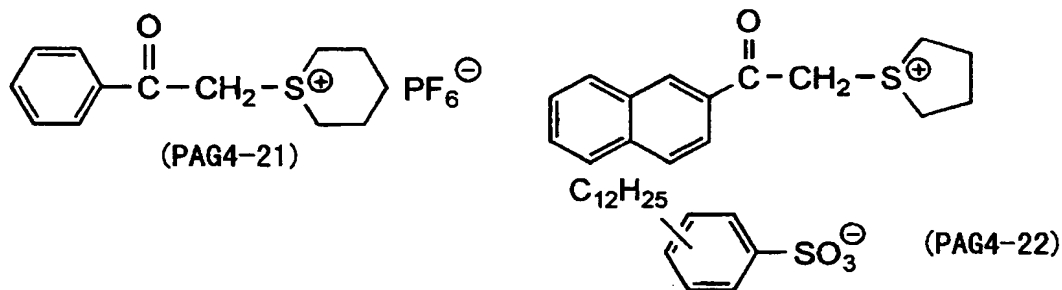
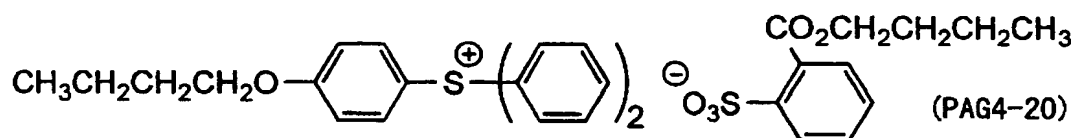
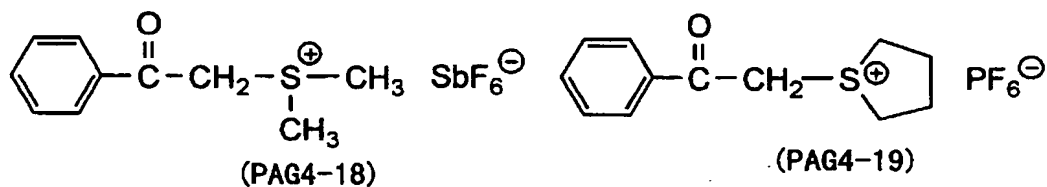
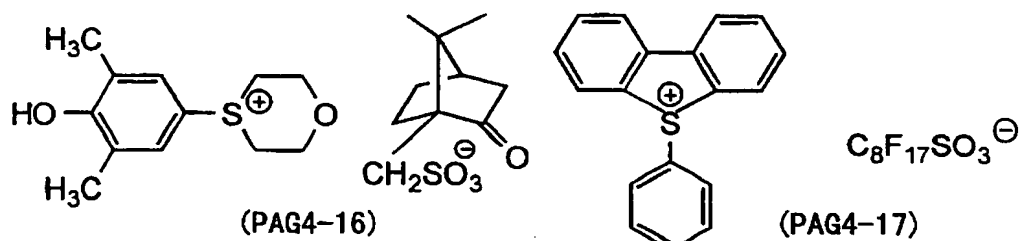
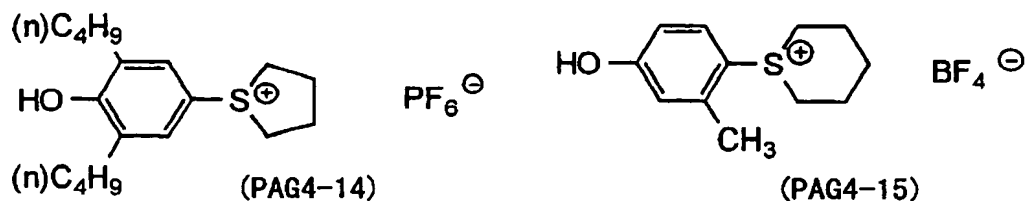
【0085】

【化 17】



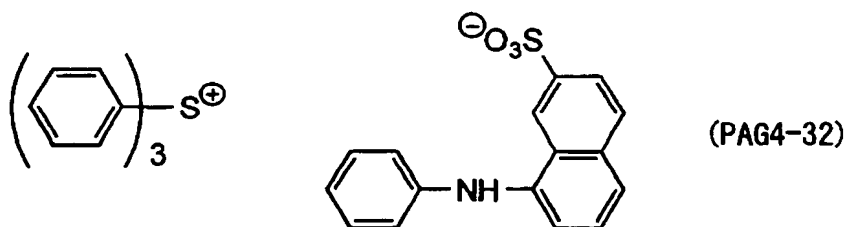
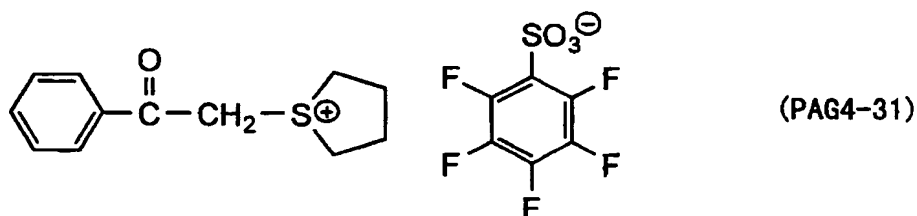
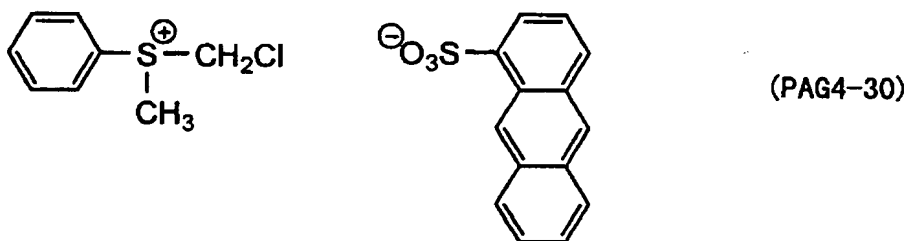
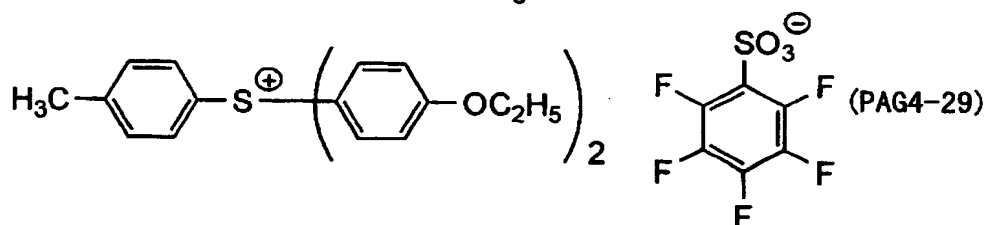
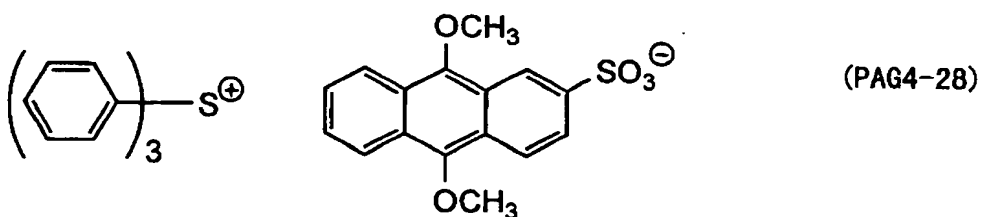
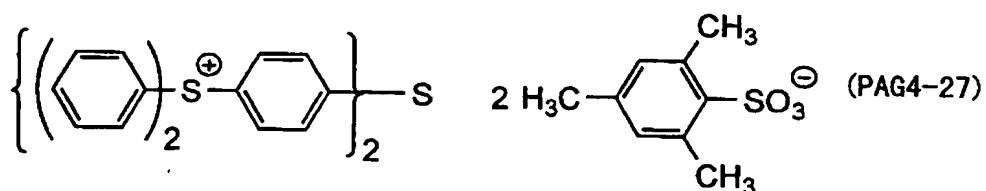
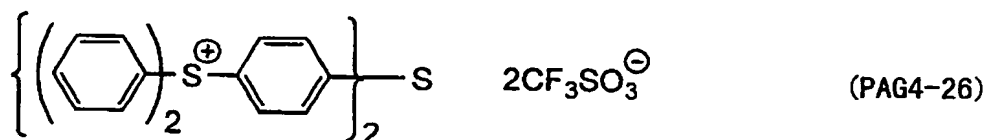
【0086】

【化18】



【0087】

【化19】



【0088】

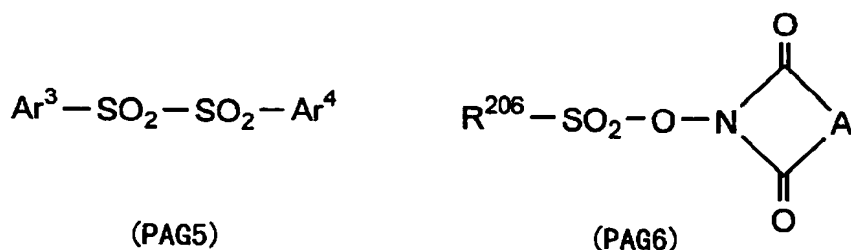
一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2,807,648 号明細書及び同 4,247,473 号明細書、特開昭 53-101,331 号公報等に記載の方法により合成することができる。

【0089】

(3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0090】

【化 20】



【0091】

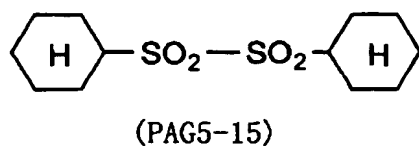
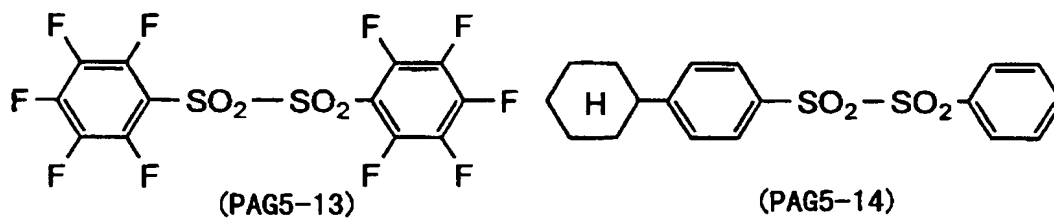
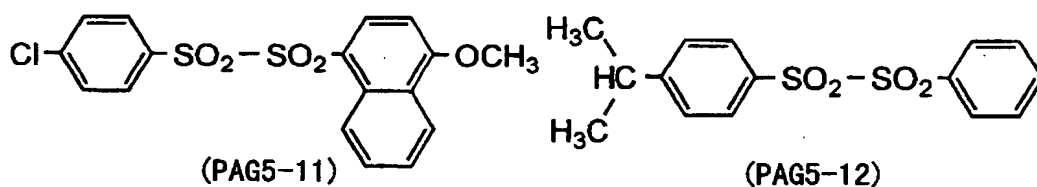
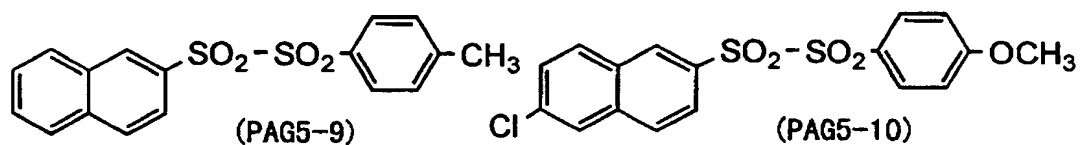
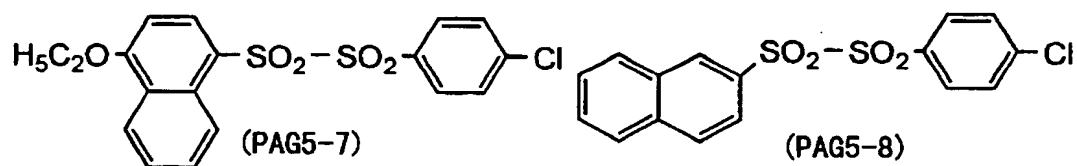
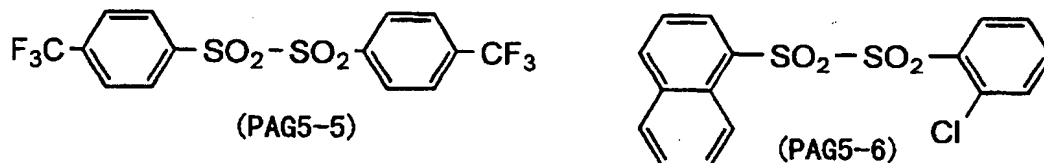
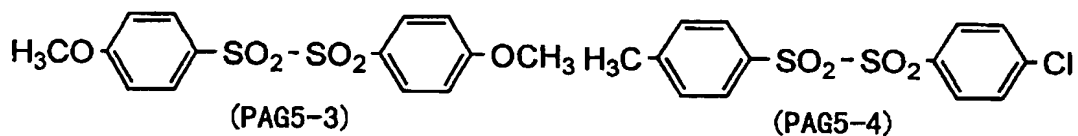
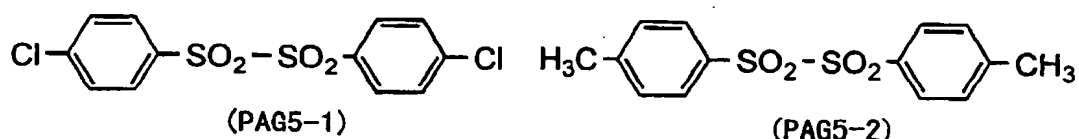
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0092】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

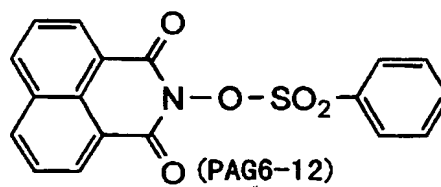
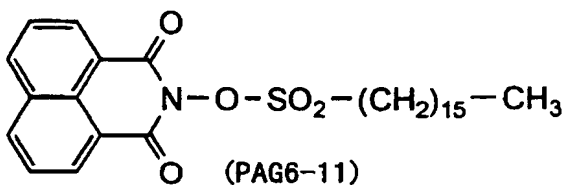
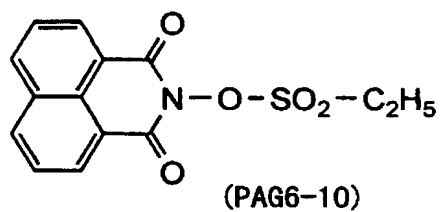
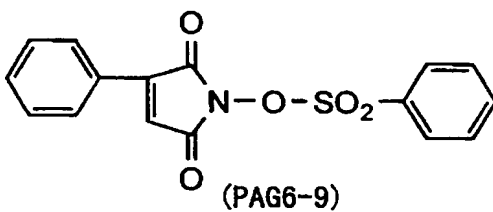
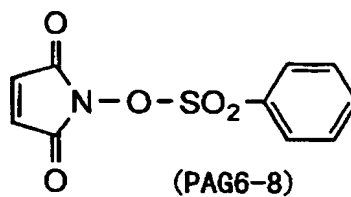
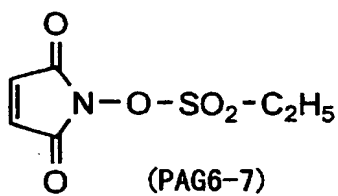
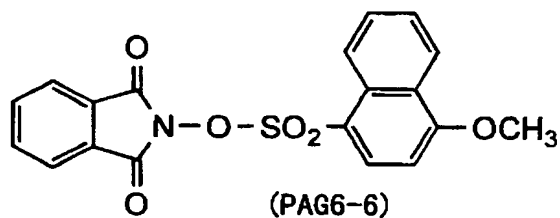
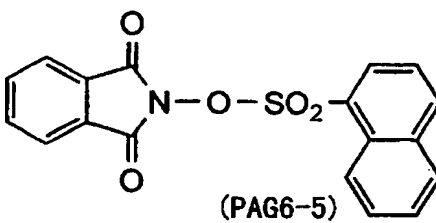
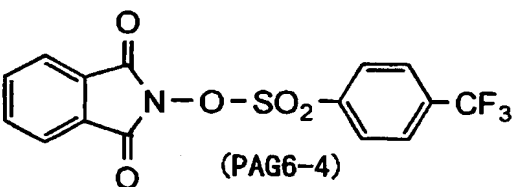
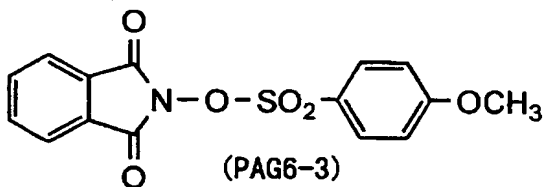
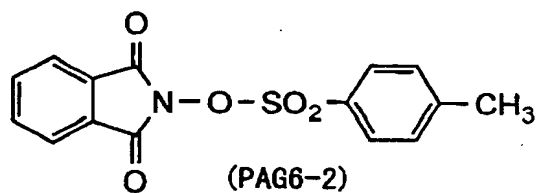
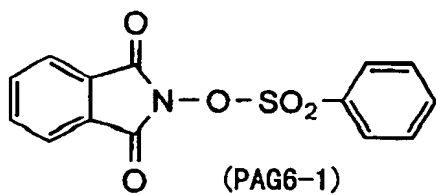
【0093】

【化 21】



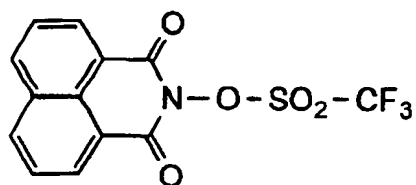
【0094】

【化 2 2】

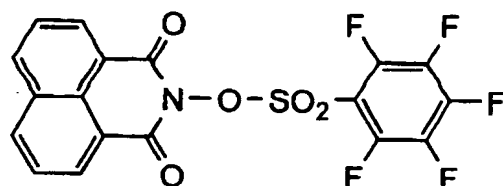


【0095】

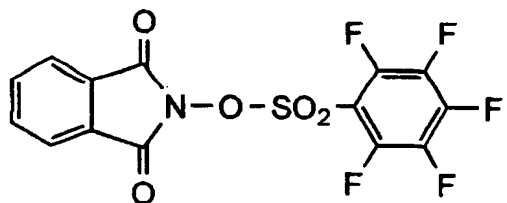
【化 23】



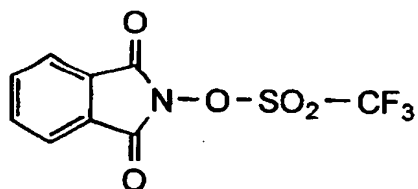
(PAG6-13)



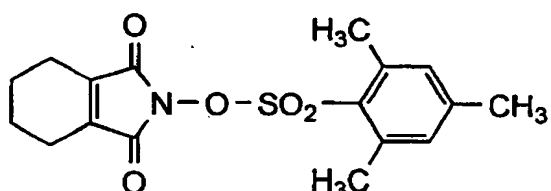
(PAG6-14)



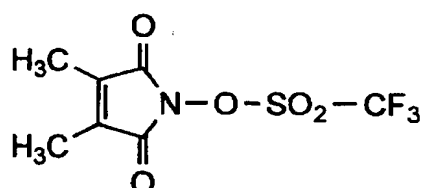
(PAG6-15)



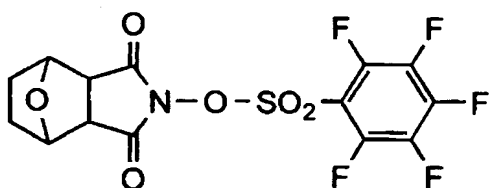
(PAG6-16)



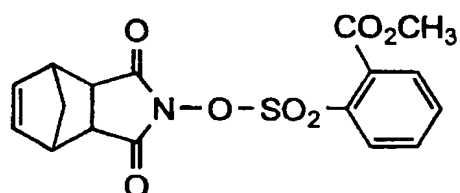
(PAG6-17)



(PAG6-18)



(PAG6-19)



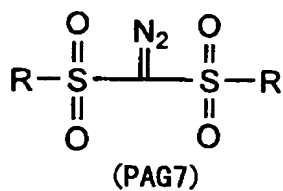
(PAG6-20)

【0096】

(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0097】

【化 2 4】



【0098】

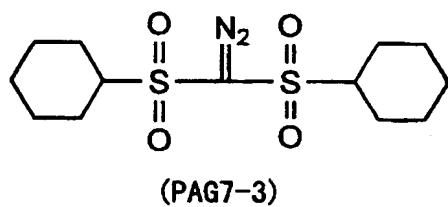
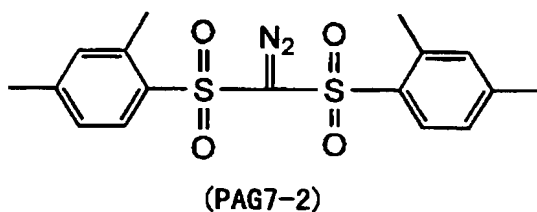
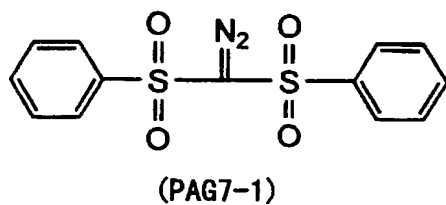
ここでRは、直鎖、分岐または環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0099】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

【化 2 5】



【0101】

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添

加量は、組成物中の固形分を基準として、通常 0.001～40 質量%の範囲で用いられ、好ましくは 0.01～20 質量%、更に好ましくは 0.1～10 質量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001 質量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が 40 質量%より多いと膜形状が悪化することがあり、プロファイルが悪化することがあり好ましくない。

【0102】

(c) 溶剤

本発明の組成物は、上記各成分及び後述する任意成分を溶解する機溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましい。これらの有機溶剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0103】

上記の中でも、好ましい有機溶剤としては 2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0104】

(本発明に使用されるその他の成分)

本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物には、樹脂成分として前記酸分解性ポリマー (a) 以外に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を配合することができ、これにより感度が向上する。

【0105】

酸分解基を含有していないアルカリ可溶性樹脂 (以下単に「アルカリ可溶性樹脂」という) は、アルカリに可溶な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。またp-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。

【0106】

なかでも、ポリ (p-ヒドロキシスチレン)、ポリ (p-/m-ヒドロキシスチレン) 共重合体、ポリ (p-/o-ヒドロキシスチレン) 共重合体、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン) 共重合体が好ましく用いられる。更にポリ (4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン)、ポリ (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン) の様なポリ (アルキル置換ヒドロキシスチレン) 樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

【0107】

更に、上記樹脂のフェノール核の一部 (全フェノール核の30mol%以下) が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。

【0108】

本発明において、上記酸分解性基を含有しないアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全質量に対して、好ましくは2~60質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。

【0109】

本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解促進化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、塩基性化

合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0 1 1 0】

本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物には、(d) フッ素系及び／またはシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子、シリコン原子の両方を含む界面活性剤）を含有することができる。

【0 1 1 1】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号、米国特許第5405720, 5360692, 5529881, 5296330, 5436098, 5576143, 5294511, 5824451号公報記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0 1 1 2】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0 1 1 3】

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量%当たり、通常0.01質量%～2質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%である。

【0 1 1 4】

これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0115】

本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物には、(e)塩基性化合物、より好ましくは有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性向上を図ることができる。

【0116】

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0117】

【化26】

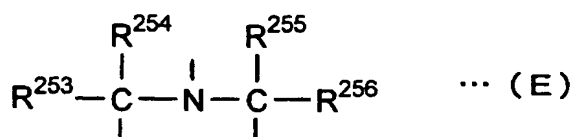
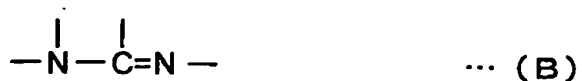


【0118】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここでR²⁵¹とR²⁵²は互いに結合して環を形成してもよい。

【0119】

【化 2 7】



【0 1 2 0】

式中、R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す。

【0 1 2 1】

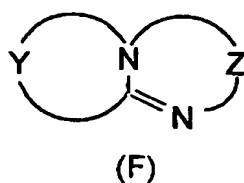
更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。

【0 1 2 2】

窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(F)で表される化合物が挙げられる。

【0 1 2 3】

【化 2 8】



【0 1 2 4】

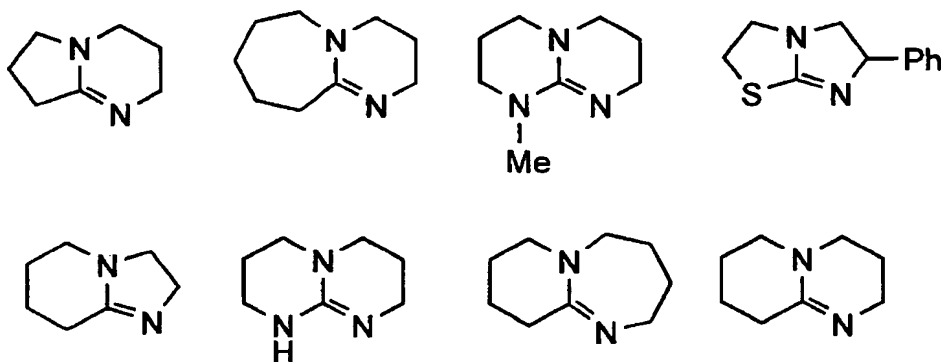
式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。

【0125】

ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0126】

【化29】



【0127】

上記の中でも、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナー5-エンが特に好ましい。

【0128】

一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、

4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0129】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。塩基性化合物の使用量は、組成物（固形分）100質量部に対し、通常、0.001～10質量部、好ましくは0.01～5質量部である。0.001質量部未満では上記効果が得られない。一方、10質量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0130】

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性水酸基を2個以上、またはカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族または脂肪族化合物が好ましい。

【0131】

これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明におけるポリマーに対して2～50質量%であり、更に好ましくは5～30質量%である。50質量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0132】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4916210号

明細書、欧州特許第 2 1 9 2 9 4 号明細書等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。

【0133】

フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0134】

レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0135】

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI 42555)、メチルバイオレット(CI

42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0136】

露光による酸発生率を向上させる為、さらに下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニル-ビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるが、これらに限定されるものではない。

【0137】

また、これらの光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0138】

本発明においては、上記フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル

類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

【0139】

これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量%当たり、通常、2質量%以下、好ましくは1質量%以下である。

【0140】

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0141】

本発明に係わる電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布した後プリベークを行い、所定のマスクを通して露光し、ポストベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、EUV（13nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0142】

本発明の電子線、X線又はEUV用ポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二

アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

【0143】

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0144】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0145】

合成例 1（酸分解性ポリマー（a）：ポリマー B-1 の合成）

日本曹達（株）製のポリ（p-ヒドロキシスチレン）（樹脂 R-1）（分子量 8000、分散度 1.05）50 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）240 g に溶解し、この溶液を 60℃、20 mmHg まで減圧して約 40 g の溶剤を系中に残存している水と共に留去した。20℃まで冷却し、エチルビニルエーテル 6.1 g、別途合成したシクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.02 g を添加し、室温にて 1 時間攪拌した。その後、トリエチルアミン 0.02 g を添加して中和し、酢酸エチル 240 g、水 140 g により抽出操作を 3 回行った。

得られたポリマーを B-1 とした。

【0146】

合成例 2～10（酸分解性ポリマー（a）：ポリマー B-2～B-10 の合成）

表 1 に示すフェノール性水酸基を有するポリマー（幹ポリマー）、2 種の各各のアルキルビニルエーテルを用いた以外は合成例 2 と同様にして酸分解性ポリマーを合成し、得られたポリマーを B-2～B-10 とした。

また、比較例用樹脂（C-1）を、アルキルビニルエーテルを表1に記載の1種のみを用いる以外は、上記と同様にして合成した。

【0147】

【表1】

表1

合成例	酸分解性 ポリマー	幹ポリマー (50g)	アルキルビニル エーテル 1 ()内 g	アルキルビニル エーテル 2 ()内 g
2	B-2	R-1	エチルビニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル (9.6g)
3	B-3	R-2	エチルビニル エーテル (6.1g)	t-ブチルシクロヘキシルカルボキシエチルビニル エーテル (12.1g)
4	B-4	R-3	エチルビニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルエチルビニル エーテル (11.3g)
5	B-5	R-1	イソブチルビニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルチオエチルビニル エーテル (13.5g)
6	B-6	R-2	エチルビニル エーテル (6.1g)	n-ブチルシクロヘキシルカルボキシエチルビニル エーテル (9.7g)
7	B-7	R-3	イソブチルビニル エーテル (6.1g)	フェノキシエチルビニル エーテル (7.8g)
8	B-8	R-4	エチルビニル エーテル (6.1g)	4-カルボニルシクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル (8.8g)
9	B-9	R-4	イソブチルビニル エーテル (7.1g)	ベンジルビニル エーテル (9.1g)
10	B-10	R-1'	エチルビニル エーテル (6.1g)	シクロヘキシルフェノキシエチルビニル エーテル (9.6g)
比較例 用樹脂	C-1	R-4	エチルビニル エーテル (8.5g)	—

R-1：ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、分子量8000、分散度1.05

R-2：ポリ（p-ヒドロキシスチレン／p-アセトキシスチレン）樹脂、組成比85／15、分子量9000、分散度1.4

R-3：ポリ（p-ヒドロキシスチレン／t-ブチルアクリレート）樹脂、分子量10000、組成比85／15、分散度1.5

R-4：ポリ（p-ヒドロキシスチレン／スチレン）樹脂、組成比95／5、分

子量 10000、分散度 1.5

R'-1: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、分子量 8000、分散度 2.0

【0148】

上記酸分解性ポリマー B-1～B-10 及び C-1 の各溶液を、PGMEA 中の固形分濃度が 20 質量%となるように調整して、下記実施例及び比較例に用いた。

【0149】

実施例 1～10、比較例 1 (ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

下記表 2 に示す各成分を PGMEA 8.4 g に溶解し、0.1 μ m のフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した。酸分解性ポリマーは全て PGMEA 30% 溶液をそれぞれ 7.66 g 用いた。

【0150】

【表 2】

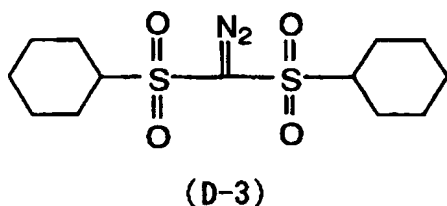
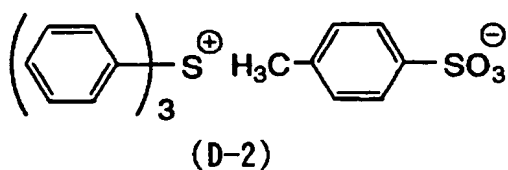
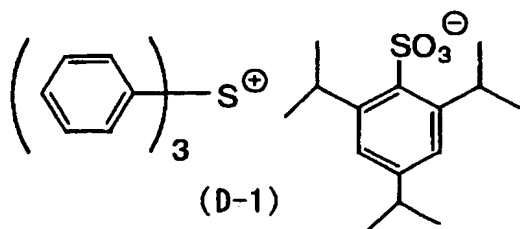
表 2

	酸分解性 ポリマー	光酸発生剤 ()内 g	界面活性剤	塩基性化合物 ()内 g
実施例 1	B-1	D-1 (0.08g) D-3 (0.12g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 2	B-2	D-2 (0.22g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 3	B-3	D-3 (0.20g)	F-2	DBN (0.01g)
実施例 4	B-4	D-1 (0.18g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 5	B-5	D-2 (0.09g)	F-2	DMAP(0.02g)
実施例 6	B-6	D-1 (0.22g)	F-1	トリオクチルアミン (0.01g)
実施例 7	B-7	D-2 (0.20g)	F-2	DMAP(0.02g)
実施例 8	B-8	D-1 (0.10g) D-3 (0.10g)	F-1	DBN (0.01g)
実施例 9	B-9	D-2 (0.20g)	F-1	トリオクチルアミン (0.01g)
実施例 10	B-10	D-1 (0.20g)	F-1	DMAP(0.02g)
比較例 1	C-1	D-1(0.10g)	F-1	DBN (0.01g)

界面活性剤の量は、全てレジスト溶液に対して 100ppm。

【0151】

【化 30】



【0152】

界面活性剤として用いた「F-1」はメガファック R08（大日本インキ化学工業（株）製）、「F-2」はトロイゾル S-366（トロイケミカル（株）製）を示す。

【0153】

また、塩基性化合物として用いた「DBN」は 1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] ノナー 5-エン、「DMAP」は 4-N,N-ジメチルアミノピリジンを示す。

【0154】

このポジ型レジスト組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.3 μm のレジスト膜を形成させた。

【0155】

<ポジ型レジストパターンの作製とその評価>

このレジスト膜に、電子線描画装置（（株）日立製作所製 HL750、加速電

圧 50 KeV) を用いて電子線照射を行った。照射後に 110℃、90 秒ベークし、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-4300) を用いて観察した。0.15 μ m ライン (ライン: スペース = 1:1) を解像する照射量における限界解像力 (ラインとスペースが分離解像) を解像力とした。

真空チャンバー内にウェハをセット、上記感度を示す照射量にて電子線照射、照射直後又は 3 時間後に、上記のように 110℃、90 秒ベーク (加熱処理) した後、現像処理を行いラインパターンを得た。そして、電子線照射直後にベークを行い現像処理し得られた 0.15 μ m ラインパターンと、電子線照射 3 時間後にベークを行い現像処理をし得られた 0.15 μ m ラインパターンについて、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-9220) にて線幅及びラインエッジラフネスを測定 (0.15 μ m のラインパターンの長手方向のエッジ 5 μ m の範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出) した。

結果を表 3 に示す。

【0156】

【表 3】

表3

	解像力 (μm)	真空中PEDにおける線幅変動(nm)	真空中PEDにおけるラインエッジラフネス (照射直後→照射3時間後) (nm)
実施例 1	0.09	1.6	6.1 → 6.2
実施例 2	0.10	1.7	6.4 → 6.5
実施例 3	0.10	1.6	6.3 → 6.4
実施例 4	0.11	1.7	6.4 → 6.5
実施例 5	0.10	1.6	6.7 → 6.9
実施例 6	0.11	1.7	6.5 → 6.6
実施例 7	0.11	1.6	6.7 → 6.8
実施例 8	0.10	1.7	6.4 → 6.6
実施例 9	0.11	1.7	6.6 → 6.8
実施例 10	0.10	1.6	7.8 → 8.1
比較例 1	0.13	3.0	10.1 → 10.8

【0157】

表3に示した結果から、本発明のポジ型レジスト組成物は、電子線照射による特性評価において、解像力、ラインエッジラフネスにすぐれ、かつ真空中PEDにおける線幅変動が少なく、優れていることがわかる。

【0158】

＜EUV露光による評価＞

実施例11、12及び比較例2

上記実施例1～2及び比較例1の各レジスト組成物を用い、実施例1と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は $0.25\mu\text{m}$ とした。得られたレジスト膜にEUV光（波長 13nm ）を用いて、露光量を $0\sim 5.0\text{mJ}$ の範囲で 0.5mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 110°C 、90秒ベークした。その後2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト（ γ 値）を算出した。 γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

結果を表 3 に示す。

【0159】

【表 4】

表 4

実施例	感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実施例 1 1	2.0	10.0
実施例 1 2	2.0	10.5
比較例 2	2.5	8.0

【0160】

表 4 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV 光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり、優れていることがわかる。

【0161】

【発明の効果】

本発明に係わるポジ型レジスト組成物は、少なくとも上記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される繰り返し単位を有する酸分解性ポリマー (a) を含有することにより、電子線使用時における真空中 PED 特性とラインエッジラフネスを同時に満足し、また EUV 光使用時における感度、溶解コントラストに優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子線又はX線照射下で十分な高感度、高解像性、良好なパターン形状と、良好な真空中PED特性を併せ持つポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の2種のアセタール構造を有する繰り返し単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大するポリマー、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 3 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社